UEBER DAS

STICKSTOFFCHROM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

C. E. UFER,

AUS BERGHAUSEN IN RHEINPREUSSEN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E A. HUTH.

1859.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0110

Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Grundstoffen und besonders den Metallen sind — hauptsächlich wohl wegen der besonderen Wege ihrer Darstellung — erst in der neuern Zeit Gegenstand der Beschäftigung der Chemiker geworden, wenngleich ohne Zweifel dieselben früher schon öfters solche Stickstoffverbindungen unter Händen gehabt haben. So wusste man schon lange Zeit, dass metallisches Eisen in Ammoniakgas geglüht seine gewohnten physikalischen Eigenschaften verliere, weiss, krystallinisch und spröde werde und schrieb dies weniger einer chemischen Verbindung des Eisens mit Ammoniak oder seinen Bestandtheilen, als einem besondern Zustand zu, in welchen das Eisen versetzt werde beim Glühen in Ammoniakgas. Neuere Untersuchungen in dieser Beziehung von Depretz [1], Buff [2] u. Regnault ausgeführt, ergaben jedoch eine Gewichtszunahme des Eisens von 7—11 Proc., was, wie sich erwies, von aufgenommenem Stickstoff herrührte. Aus diesem stickstoffhaltigen Eisen erhielt Buff mit Natronkalk geglüht, Ammoniak, in Säuren gelöst, bildete sich ein Ammoniaksalz der Säure, jedenfalls alles Beweise von der chemischen Gebundenheit des Stickstoffs im Eisen.

Wenn diese Bildung eines Stickstoffmetalles durch Glühen desselben in einem Strome Ammoniakgas überhaupt die einzige wäre, so würde aus dem Auftreten von Ammoniak durch Zersetzung desselben schon mit Gewissheit folgen, dass der Stickstoffgehalt des Eisens mit demselben eine chemische Verbindung eingegangen ist. Aber es ist auch geglückt, noch andere Verbindungen des Stickstoffs mit den metallähnlichen Metalloiden und besonders den Metallen hervorzubringen, welche im Allgemeinen ein dem Stickstoffeisen analoges Verhalten zeigen. So erhielt Balmain bekanntlich im Jahre 1842 durch Schmelzen von Borsäure und Cyankalium und Auslaugen der geschmolzenen Masse als Rückstand einen weissen leichten Körper, welcher der Einwirkung der Lösungen von Säuren und Alkalien widerstand, aber doch mit Kalihydrat geschmolzen, Ammoniakgas entwickelte. Später wurde derselbe Körper von Wöhler eben-

[1] Pogg. Annalen Band 17, Seite 296.

[2] Buff, Annalen der Chemie und Pharmacie Band 83, Seite 375.

falls dargestellt, genauer untersucht und seine Zusammensetzung zu B N festgestellt. Jetzt kennen wir eine grosse Anzahl von Verbindungen des Stickstoffs mit den Metalloiden und Metallen und ein Theil derselben ist äusserst merkwürdig wegen seiner heftigen Explodirbarkeit, die bei mehreren nicht viel geringer ist als beim Chlor- und Jodstickstoff; auch diese letztern müssen ihrer Bildungsweise nach hierher gezählt werden.

Im Allgemeinen sind diese Verbindungen des Stickstoffs mit Metallen amorph, von schwarzer oder brauner Farbe, sehr ähnlich den durch Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff erhaltenen pulverigen Metallen. Stickstoffbor und Stickstoffsilicium sind indess ganz weiss und so beständige Verbindungen des Bors und Siliciums, dass nach den Erfahrungen von Wöhler das Bor z. B. in der Weissglühhitze im bedeckten Tiegel sich in Borstickstoff verwandelt, was nur dadurch wohl möglich sein kann, dass das Stickgas der Ofenluft durch die Poren des Tiegels eingedrungen ist. Aus dieser Beständigkeit der meisten Stickstoffverbindungen in der Glühhitze folgt schon von selbst, dass eine hohe Temperatur für ihre Bildung die günstigste sein wird. In der That werden auch alle diese Verbindungen, so viel mir bekannt, nur erst in höherer Temperatur gebildet. In noch mehr gesteigerter Temperatur werden sie dagegen oft wieder zersetzt, so dass Stickgas weggeht und das Metall zurückbleibt oder statt dessen ein Metalloxyd, wenn die Luft Zutritt hatte. Gewöhnlich werden sie gebildet durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die Chlorüre oder Oxyde der Metalle, wobei entweder Chlorwasserstoffsäure oder Wasser entweichen. Ueber das übrige gemeinsame Verhalten dieser Stickstoffverbindungen lässt sich wenig sagen. An offener Luft geglüht geben die meisten Stickgas ab und verwandeln sich in Metalloxyd oder Metallsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickeln sie fast alle ihren Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak, was oft mit Vortheil zu ihrer Analyse benutzt werden kann. Auch der Einwirkung des Wasserdampfes widerstehn sie gewöhnlich nicht, sie verwandeln sich damit in Metalloxyd und Ammoniak. Ihre übrigen Eigenschaften sind mehr negative.

Die am frühsten dargestellten Stickstoffverbindungen der Metalle sind das Stickstoffkupfer und das Stickstoffchrom. Im

Jahre 1840 wurde Schrötter durch die Veränderungen, welche Metalle beim Glühen in Ammoniakgas erleiden, angeregt zur nähern Untersuchung dieser längst gekannten Erscheinung. Bis dahin lagen hierüber nur unvollständige und theilweise widersprechende Angaben vor. Depretz hatte, wie oben bemerkt, schon früher gefunden, dass sich durch Auflösen der in Ammoniakgas geglühten Metalle in Säuren Spuren von Ammoniaksalzen bilden und Pfaff [1]) behauptete, dass aus dem über das Metall geleiteten Ammoniakgas auch ein Theil des Stickstoffs verschwinde, somit Wasserstoffgas frei werde. Schrötter fand die Angaben von Pfaff durchaus nicht bestätigt In einem über diesen Gegenstand an Berzelius gerichteten Briefe [2]) sagt er unter anderem: „Ich habe mich schon seit länger als einem Jahre mit Versuchen über die Veränderungen beschäftigt, welche Metalle beim Glühen in Ammoniakgas erleiden. Zu diesen Versuchen habe ich die Metalle in dem fein vertheilten Zustande angewandt, worin sie durch Reduction ihrer pulverisirten Oxyde durch Wasserstoffgas erhalten werden. Ich habe dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass die Metalle auf diese Weise keine chemische Veränderung erleiden. Dass Stickstoff dabei aus dem Ammoniakgase verschwinden sollte, muss ich mit Bestimmtheit widersprechen.“ Hiernach wurde also wieder die Bildungsweise von Stickstoffmetallen durch Glühen der Metalle in Ammoniakgas in Zweifel gestellt. Schrötter schrieb alle die physikalischen Veränderungen der in Ammoniak geglühten Metalle einem besondern Zustand der Metalle zu. Gleichzeitig fand er aber einen andern Weg zur Darstellung der Stickstoffverbindungen, der nach ihm häufig mit grossem Nutzen betreten worden ist. Er erhitzte wasserfreies Kupferoxyd in einem Oelbade unter fortwährendem Hinüberleiten von trocknem Ammoniakgas bis zu 265°, bei welcher Temperatur Wasserdampf auftrat, die Masse dunkel wurde und sich in Stickstoffkupfer verwandelte. Eine von ihm angestellte Analyse des Stickstoffkupfers ergab nun, dass es keine Amidverbindung sei, da es durchaus frei von Wasserstoff war und dass es sich der Formel $Cu_6 N$ am besten anpasste. Er bemerkt jedoch selbst

---

[1]) Berzelius Jahresbericht, 21. Jahrgang, Seite 86.

[2]) ibidem.

dazu, dass es ihm nie gelungen sei, das Product frei von noch unzersetztem Kupferoxydul zu erhalten, wahrscheinlich weil das entstandene Stickstoffkupfer das übrige Kupferoxyd umhüllt und dadurch vor der ferneren Einwirkung des Ammoniakgases geschützt habe. Ebenso wenig gelang es ihm, ein Product von constantem Gehalt an Kupferoxydul zu erhalten, wodurch möglicherweise zur Feststellung der Formel dieser Gehalt durch eine Anzahl von Analysen hätte eliminirt werden können. Berzelius behandelte eine Probe davon mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, um auf diese Weise das Kupferoxydul zu entfernen; die Masse färbte sich gleich blau und liess ein dunkles Pulver ungelöst, welches alle Eigenschaften des Stickstoffkupfers hatte und nur in der Farbe etwas geändert erschien. Auch er fand das Stickstoffkupfer, wie Schrötter, höchst explosiv, sobald es erhitzt wurde: es blieb metallisches Kupfer unter Freiwerden von Stickgas. Weitere Angaben über das auf diese Weise gereinigte Stickstoffkupfer hat Berzelius nicht gemacht.

Gleichzeitig entdeckte Mitscherlich [1]) auch eine Verbindung des Stickstoffs mit Quecksilber durch langsames Erhitzen von Mercurius praecipitatus albus bis zu einer Temperatur von 360 Grad. Er erhielt einen Körper, welcher aus rothen krystallinischen Schuppen bestand, bei einer Temperatur über 360° sich zersetzte unter Bildung von Quecksilberchlorür, Quecksilber, und Stickgas, dessen Formel er zu $2\,HgCl + Hg^3N$ feststellte und der also als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit einem noch nicht dargestellten Stickstoffquecksilber betrachtet werden konnte. Dass dieser Körper Stickstoffquecksilber in Verbindung mit Chlorquecksilber enthalte, schloss er aus dem Verhalten desselben gegen Chlorwasserstoffsäure, wodurch Salmiak entstand. Die Isolirung des Stickstoffquecksilbers aus obigem Körper gelang Mitscherlich nicht, dagegen vermochte Plantamour [2]) auf dem von Schrötter zuerst betretenen Wege durch Erhitzen von Quecksilberoxyd bis 140 Grad in einem Strom von Ammoniakgas reines Stickstoffquecksilber darzustellen. Das Product fand er braun und mit derselben Hef-

---

1) Poggendorffs Annalen 49, Seite 407.

2) Annalen der Chemie u. Pharmacie Band 40, Seite 115.

tigkeit detonirend wie Jodstickstoff. Eine Analyse ergab die Formel Hg_3N.

Schrötter versuchte nun auf demselben Wege wie er Stickstoffkupfer dargestellt hatte, auch die Stickstoffverbindungen mit anderen Metallen zu erzeugen. Er behandelte die Chlorverbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels in der Hitze mit trockenem Ammoniakgas und erhielt auch hier Stickstoffverbindungen der Metalle, welche mit Kalihydrat geschmolzen, Ammoniak entwickelten, also ebenfalls den Stickstoff in chemisch gebundener Form enthielten. Ob diese von ihm erhaltenen Verbindungen reine Stickstoffmetalle oder etwa Amide gewesen sind, scheint Schrötter nicht weiter verfolgt zu haben; vielleicht ist es ihm auch nicht möglich gewesen, dieselben so frei von unzersetzten Chlorüren zu erhalten, dass er mit Sicherheit ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften hätte untersuchen können. So viel mir bekannt, scheint noch Niemand wieder seine Untersuchungen aufgenommen zu haben, so dass sich mit irgend einer Wahrscheinlichkeit eine Vermuthung über ihre Zusammensetzung ergäbe.

Grove [1]) fand, dass Stickstoffverbindungen von Zink, Cadmium und Kupfer entstehn, wenn man Lösungen dieser Metalle, mit starkem Ammoniak und überschüssigem Salmiak versetzt, der zersetzenden Einwirkung eines electrischen Stromes aussetzt, indem die dann entstehenden niederfallenden, metallähnlichen Verbindungen beim Erhitzen Stickgas entwickeln. Auch dieser Weg zur Bildung von Stickstoffmetallen durch Einwirkung von Salmiak auf die Oxyde, Chlorüre oder gar Salze der Metalle ist seitdem öfters eingeschlagen worden, wie dies Wöhler zuerst bei der Darstellung des Stickstoffbors aus Borax und Salmiak gethan hat. Ich komme weiter unten noch einmal darauf zurück.

Später beschäftigte sich Wöhler [2]) ausführlich mit der Untersuchung der Verbindungen des Stickstoffs mit den metallähnlichen Metalloiden und den Metallen. Er untersuchte das Stickstoffbor genauer, lehrte mehrere Darstellungsweisen dieses

---

[1]) Poggendorffs Annalen Band 53, Seite 363 und Band 54, S. 101.

[2]) Annalen d. Chemie und Pharmacie Band 74, Seite 70.
Chem. Centralblatt, 20. Jahrgang Seite 822 und
Chem. Centralblatt, 21. Jahrgang Seite 145.

Körpers kennen, unter denen die durch Glühen von Borsäure mit Blutlaugensalz unstreitig eine der interessantesten ist, da sie zeigt, dass hier der Sauerstoff der Borsäure das Cyan des Blutlaugensalzes zersetzt. Gleichzeitig zeigte er am Stickstoffbor noch eine neue sehr merkwürdige Zersetzung der Stickstoffverbindungen, dass nämlich Stickstoffbor mit trockenem kohlensaurem Natron geschmolzen, sich gerade auf in cyansaures und borsaures Kali zersetzt:

$$BN + 2\,NaO.\,CO_2 = NaO.\,BO_3 + NaO.\,C_2\,N\,O.$$

Vielleicht gelingt es auch später noch, dieselbe Zersetzungsweise bei andern Stickstoffverbindungen zu beobachten, besonders den Verbindungen des Stickstoffs mit den säurebildenden Metallen.

Hierauf suchte Wöhler [1]) auch eine Verbindung des Stickstoffs mit Wolfram darzustellen, aber er erhielt hierbei, nicht wie zu erwarten stand, Stickstoffwolfram, sondern Körper, welche nach ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung als Amidverbindungen des Wolframs betrachtet werden müssen. Als Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf trocknes Wolframchlorür erhielt er einen schwarzen, zusammengesinterten Körper, der beim Erhitzen an der Luft noch lange vor dem Glühen Ammoniak entwickelte, darauf zu gelber Wolframsäure verbrannte. Aus den Ergebnissen der Analyse zu schliessen, war dieser Körper nach der Formel $2\,WN + WN\,H_2$ zusammengesetzt. Wurde er bis zu einer gewissen Temperatur im Wasserstoffgasstrome erhitzt, so ging 1 Aeq. N in Form von Ammoniak weg und es blieb ein Körper von der Zusammensetzung $W_2\,N + WNH_2$. Somit existiren 2 verschiedene hierher gehörige Verbindungen, in denen, nach den Zersetzungen zu schliessen, Stickstoffwolfram mit Amidwolfram in chemischer Verbindung ist. Beide sind im Allgemeinen sehr ähnlich, nur in der Farbe etwas verschieden, und beide zeigen das Merkwürdige, dass sie bei Silberschmelzhitze in einem verschlossenen Tiegel geglüht, ihren ganzen Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt verlieren und reines metallisches Wolfram zurücklassen. Gleichzeitig stellte Wöhler auch noch eine dritte Verbindung des Stickstoffs mit Wolfram dar durch Erhitzen von Wolframsäure in

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Band 73, Seite 190.

Ammoniakgas. Die Analyse ergab hierfür die Formel 3 WN + $W_2 NH_2$ + 2 WO_2. Diese verbrannte an der Luft erhitzt zu Wolframsäure und wurde, in Wasserstoffgas erhitzt, unter Bildung von Ammoniak und Wasser vollständig zu Metall reducirt. Eine von Wasserstoff freie Verbindung von Stickstoff mit Wolfram konnte Wöhler indess ebenso wenig aus obigen Verbindungen wie auch auf andern Wegen erhalten. Das isolirte Stickstoffwolfram kennen wir somit noch nicht.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Titan sind zuerst von Wöhler [1]) entdeckt worden, als er sich mit einer Untersuchung über die von Wollaston für metallisches Titan erklärten kupferrothen Würfel der Hochöfen beschäftigte. Durch scharfsinnig angestellte Versuche erkannte er, dass dieser Körper Stickstoff enthielt, da er mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelte und dass aus ihm Blausäure erhalten werden könne, wenn Wasserdampf bei Glühhitze darüber geleitet werde. Noch sichereren Aufschluss über die wahre Natur dieses Körpers gab das Behandeln desselben in Chlorgas, wobei sich eine flüchtige Verbindung von Titanchlorid und Chlorcyan bildete, deren Constitution erst vollständiges Licht über den fraglichen Körper verbreitete. Es war somit erwiesen, dass Stickstoff und Cyan darin enthalten seien und genaue Analysen ergaben, dass diese Würfel einer Formel Ti C_2 N + 3 Ti_3 N entsprachen, also eine Verbindung bildeten, welche unzweifelhaft Stickstofftitan enthielt. Hierauf gestützt, berichtigte Wöhler auch die Angaben von Rose über die Entstehung des Titans aus Titanchlorid-Ammoniak dahin, dass er zeigte, dass der von Rose erhaltene kupferrothe Körper Stickstofftitan $Ti_3 N_2$ sei. Auch versuchte er, auf den übrigen Wegen Verbindungen des Stickstoffs mit Titan hervorzubringen. Durch Erhitzen von Titansäure in Ammoniak erhielt er ein Stickstofftitan von der Zusammensetzung Ti N, die von Rose dargestellte Verbindung erhielt er neuerdings [2]) durch Hinüberleiten von gasförmigem Titanchlorid über bis zur Sublimation erhitzten Salmiak. Diese Verbindung $Ti_3 N_2$ konnte durch Erhitzen in Wasserstoff in eine noch stickstoffärmere Verbindung $Ti^5 N^3$ übergeführt wer-

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Band 73, Seite 34.
2) Annalen der Chemie und Pharmacie Band 105, Seite 108.

den, welche nach Wöhler indess als $Ti^3 N + 2 Ti N$ betrachtet werden muss, wonach sie ein bis jetzt isolirt noch nicht dargestelltes Nitret $Ti^3 N$ enthält. Das gemeinschaftliche Verhalten aller dieser Stickstofftitane erinnert an das Stickstoffbor in Bezug auf die Grösse der Verwandtschaft des Titans zum Stickstoff. Alle oxydiren sich beim Erhitzen mit leicht reducirbaren Metalloxyden unter heftiger Feuererscheinung zu Titansäure und entwickeln mit Kalihydrat geschmolzen, ihren Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak.

Nach dem Vorgange Wöhlers hat Uhrlaub [1]) auf dieselbe Weise Stickstoffverbindungen des Molybdäns erhalten, wie jener sie mit Wolfram dargestellt hatte. Er erhitzte Molybdänsäure in einem Strome von Ammoniakgas und erhielt dabei je nach der Stärke des Erhitzens variirende Gemenge von Molybdänsäure, Molybdänamid und Stickstoffmolybdän. Wurde Molybdänsäure im Ammoniakstrom bis zum starken Rothglühen erhitzt, so erhielt er stets Molybdänmetall. Da es ihm auf diese Weise nicht gelang, eine vollständige Zersetzung der Molybdänsäure herbeizuführen, so leitete er Ammoniak über Molybdänchlorid, wobei ohne Erhitzen schon eine Einwirkung Statt fand, die Masse sich erhitzte und Salmiak sich verflüchtigte. Das erhaltene schwarze Product verglühte an der Luft unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Molybdänsäure. Nach seinen Analysen betrachtet Uhrlaub diesen Körper als zusammengesetzt nach der Formel $4 Mo N + Mo NH_2$. Wurde er im Ammoniakstrome erhitzt, so erhielt er einen Körper von der Formel $4 (Mo_2 N) + Mo NH_2$ und wurde diese Verbindung noch stärker erhitzt, so resultirte ein Körper von der Zusammensetzung $Mo_3 N$. Alle diese Verbindungen des Molybdäns hinterliessen bei hoher Temperatur unter Luftabschluss erhitzt metallisches Molybdän. Dieselben Verbindungen erhielt Uhrlaub auch durch Glühen von Molybdänchlorür in Ammoniakgas.

Aehnliche Beobachtungen über die Stickstoffverbindungen des Molybdäns hat Tuttle [2]) gemacht. Auch er erhielt beim Erhitzen von Molybdänsäure im Ammoniakstrom kein sauerstofffreies Nitret, dagegen wenn zu stark erhitzt wurde, nur metal-

---

[1]) Poggendorffs Annalen **101**, Seite **141**.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie **101**, Seite **286**.

lisches Molybdän. Tuttle versuchte ferner auch, Stickstoffmolybdän zu erhalten durch Zusammenschmelzen von molybdänsaurem Ammoniak und Salmiak unter einer Decke von Kochsalz. Er erhielt dabei einen bläulich-schwarzen Körper, welcher mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelte, aber neben Stickstoffmolybdän jedenfalls auch noch Sauerstoff und Wasserstoff enthielt, also auch noch nicht ein reines Nitret war. Beim Glühen von Molybdänchlorid in Ammoniakgas erhielt er eine schwarze, metallisch glänzende Masse, ähnlich der von Wöhler aus Wolframchlorid erhaltenen. Dieser Körper entwickelte ebenfalls beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, enthielt aber auch, wie sich beim Verbrennen desselben zeigte, noch Wasserstoff. Aus den Analysen leitet Tuttle für diesen Körper die Formel $Mo_2 N + Mo NH_2$ ab; demnach ist er also wahrscheinlich der auf gleiche Weise gebildeten Wolframverbindung Wöhler's analog zusammengesetzt.

Nach Analogie der Bildungsweisen des Stickstofftitans hat Wöhler [1]) neuerdings Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän auch noch auf die Weise erhalten, dass er die Chlorverbindungen dieser Metalle gleichzeitig mit Salmiak dampfförmig durch ein glühendes Rohr leitete. Die erhaltenen Nitrete verbrannten an der Luft zu Wolframsäure oder Molybdänsäure, und entwickelten mit Kalihydrat geschmolzen eine reichliche Menge von Ammoniak. Sie sind demnach entweder reine Stickstoffmetalle oder die oben erwähnten amidartigen Verbindungen derselben.

Uhrlaub [2]) hat auch Verbindungen des Stickstoffs mit Vanadin dargestellt, indem er Ammoniak auf weisses Vanadinsuperchlorid-Ammoniak einwirken liess. Seinen Untersuchungen zufolge existiren 3 Verbindungen des Stickstoffs mit Vanadin, nämlich Va N, Va^2 N und Va_3 N, von denen es ihm jedoch nur gelang, die erste isolirt darzustellen; die übrigen, deren Entstehen immer an stärkeres oder geringeres Erhitzen geknüpft war, erhielt er nur als Gemenge, deren Formeln er zu $Va N + 3 Va^3 N$ und $4 Va^2 N + 3 Va^3 N$ festgestellt hat. Bei höherer Temperatur im Ammoniakstrom geglüht hinterliessen alle diese Verbindungen metallisches Vanadin und mit Kalihydrat geschmol-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 105, Seite 258.

[2]) Poggendorffs Annalen 103 Seite 134.

zen entwickelten sie Ammoniak. Seine Versuche, durch Behandeln von Vanadinsäure mit Ammoniak ebenfalls Stickstoffverbindungen darzustellen, hatten keinen gewünschten Erfolg; die erhaltenen Producte enthielten neben Stickstoffmetall noch Wasserstoff und Vanadinsuboxyd.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tantalsäure entsteht nach H. Rose [1]) ein grauliches Pulver, welches zwar Stickstoffmetall, aber nur wenig, dagegen grösstentheils unzersetzte Tantalsäure enthält. Auch durch Glühen von Tantalsäure in Cyangas erhielt Rose kein reines Stickstofftantal, reiner durch Einwirkung von Ammoniak auf Tantalchlorid. Das Product fand er schwarz, die Electricität gut leitend. Von Säuren, selbst Königswasser wurde es nicht angegriffen, dagegen leicht von einer Mischung von HFl und NO_5 aufgelöst. Rose hält es für wahrscheinlich, dass die Formel dieses Nitrets $Ta_3 N_2$ sei.

In der neuesten Zeit hat Rose [2]) bei seinen Untersuchungen über die Niobverbindungen auch Stickstoffniob dargestellt. Er erhielt dasselbe, wenn er Ammoniakgas über glühende Niobsäure, oder Ammoniakgas über Niobchlorid leitete; ebenso entstand es, wenn er Cyangas über erhitzte Niobsäure leitete. Im letzteren Falle erhielt er ein Gemenge von Stickstoffniob, Cyanniob und unzersetzter Niobsäure. Alle die so erhaltenen Verbindungen verbrannten an der Luft zu Niobsäure, entwickelten mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak, wurden von Säuren nicht angegriffen. Die diesen Verbindungen noch hartnäckig beigemengten Körper hat Rose noch nicht entfernen können, wesshalb eine Formel für dieselben bis jetzt von ihm noch nicht gegeben werden konnte.

Die Analogien, welche in so mancher Beziehung die Wolframverbindungen mit den correspondirenden Chromverbindungen haben, waren die Ursache, dass ich es unternahm, die Bildungs- und Zersetzungsweisen des Stickstoffchroms einer Untersuchung zu unterziehn und seine Eigenschaften mit den oben erwähnten Wolframamidverbindungen zu vergleichen. Die Beschreibung des Verhaltens dieses Körpers wird den Hauptinhalt dieser Abhandlung ausmachen, welche ich einer hohen philosophischen Facultät zu überreichen die Ehre habe. Ich nahm

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie **102**, Seite **144**.

[2]) Poggendorffs Annalen **106**, Seite **141**.

diese Arbeit auf Anrathen meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Obermedicinalraths Wöhler vor und ergreife mit Freuden diese Gelegenheit, ihm für die freundliche Unterstützung, welche er mir stets hat zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Stickstoffchrom ist bekanntlich von Schrötter [1]) zuerst als solches erkannt worden. Liebig [2]) leitete im Jahre 1831 über die Verbindung von Ammoniak mit Dreifach-Chlorchrom (erhalten durch Einleiten von Ammoniak in Chromacichlorid, welches damals noch für $Cr\,Cl^3$ gehalten wurde) in einer Glasröhre einen Strom Ammoniakgas und erhielt dabei einen schwarzen Körper, den er auch noch dadurch darstellte, dass er über erhitztes Chromchlorür Ammoniakgas leitete. Seine Haupteigenschaft war die, dass er an der Luft erhitzt, zu schön grünem Oxyd verbrannte und unter dem Polirstahl Metallglanz annahm. Auf diese Thatsachen gestützt, nahm Liebig, ohne eine weitere Untersuchung darüber zu machen, diesen schwarzen Körper für metallisches Chrom. Bei seinen Untersuchungen über das Verhalten der Metalle und Metalloxyde gegen Ammoniak wurde Schrötter auch auf diesen Körper geführt. Er mengte den braunen Körper, welchen er durch Erhitzen von Chromchlorid in Ammoniakgas erhielt, innig mit überschüssigem Kupferoxyd, erhitzte das Ganze in einer Verbrennungsröhre und fand, dass sich unter einer schönen Feuererscheinung ein Gas entwickelte, welches er als Stickgas erkannte. Da dies also nur aus dem braunen Körper herrühren konnte, so war damit erwiesen, dass derselbe kein metallisches Chrom war. Durch einen zweiten Versuch erkannte Schrötter, dass bei der Verbrennung des braunen Körpers mit oxydirenden Metalloxyden nach vorhergegangener gehöriger Austrocknung kein Wasser auftrat, die Verbindung somit keinen Wasserstoff enthielt. Sie konnte demnach nur Stickstoffchrom sein.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ermittelte Schrötter dadurch, dass er eine genau abgewogene vorher gehörig getrocknete Menge davon in eine Röhre mit cylindrischer Erweiterung gab und dann unter fortwährendem Erhitzen trockenes Sauerstoffgas darüber leitete, wodurch das Stickstoffchrom sich

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie Band 37, Seite 148.

2) Poggendorffs Annalen Band 21, Seite 359.

unter Entwickelung von Stickgas und etwas salpetrigen Dämpfen in grünes Chromoxyd verwandelte. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis die dabei eintretende Feuererscheinung beendigt war und keine salpetrigen Dämpfe mehr auftraten. Er fand hiernach die Formel zu $N_5 Cr_2$ [1]). Dabei bemerkt er jedoch selbst, dass es schwer halte, den Körper frei von einer kleinen Menge von Ammoniak zu erhalten, wodurch immer bei der Verbrennung eine kleine Spur Wasser gebildet werde. Dies mag wohl der Grund sein, wesshalb obige Formel für das Stickstoffchrom einige Unwahrscheinlichkeit besitzt. Eine andre Quelle von Fehlern, deren Beseitigung Schrötter bei der Darstellung auch nicht in seiner Gewalt hatte, liegt immer darin, dass bei der Zersetzung des Chromchlorids durch Ammoniak die völlige Umwandlung in Chromstickstoff äusserst schwer zu bewerkstelligen ist, so dass Schrötter selbst angibt, man müsse das Product wiederholt aus der Röhre nehmen, fein zerreiben und dann aufs Neue mit Ammoniak behandeln, um einer völligen Zersetzung möglichst nahe zu kommen.

Ich habe es in dem Folgenden versucht, ebenfalls die Formel des Stickstoffchroms festzustellen und bin hierbei, wie man sehen wird, zu ganz anderen Resultaten gelangt. Ich wandte dabei eine Methode an, das unzersetzte Chlorchrom, welches immer dem Chromstickstoff hartnäckig anhängt, davon auf nassem Wege zu entfernen. Bei der Besprechung der Analyse werde ich die Mittel und Wege genau beschreiben, wie ich dies ausgeführt habe und gleichzeitig angeben, welche Reactionen des Chromstickstoffs sich mit Leichtigkeit aus meiner Formel erklären lassen.

Um also Stickstoffchrom zu bereiten, suchte ich zunächst reines violettes Chromchlorid zu erhalten, um daraus auf dem von Schrötter angegebenen Wege Stickstoffchrom darzustellen.

Darstellung des violetten Chromchlorids.

Zur Bereitung dieses schönen Körpers sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden, unter andern von Berzelius,

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Band 37 Seite 150. Diese Angabe beruht indess auf einem Druckfehler, da diese Formel mit den Resultaten von Schrötters Analysen nicht in Einklang zu bringen ist. Gmelin hat sie corrigirt zu $Cr_4 N_5$.

Wöhler und Fellenberg. Nach Wöhlers Vorschrift bereitet man sich ein inniges Gemenge von wasserfreiem Chromoxyd und Kohle, glüht dieses zur vollständigen Entwässerung aus, gibt die Masse zu Stengelchen geformt, in eine Glasröhre und leitet trockenes Chlorgas darüber, während man die Röhre zum starken Glühen erhitzt. Das Chlorid sublimirt dann dicht hinter der Stelle, wo das Gemenge liegt. Diese Methode habe ich früher einmal versucht zur Darstellung, konnte dabei aber nicht diejenige Hitze geben, welche nothwendig war, um das Chromchlorid hinreichend weit vom Gemenge durch Sublimation zu trennen, so dass es frei von Chromoxyd und Kohle erhalten worden wäre. Der Uebelstand ist immer der, dass das Chromchlorid zu schwer flüchtig ist. Darauf versuchte ich es, ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle so herzustellen, dass genau die Kohle hinreichte, mit dem Sauerstoff des Chromoxyds Kohlenoxydgas zu bilden. Auch dieser Versuch entsprach nicht dem Erfolg, indem Kohle zwischen den violetten Schuppen des Chromchlorids zurückblieb, was jedenfalls beweist, dass der Sauerstoff des Chromoxyds mit der Kohle nicht allein Kohlenoxyd, sondern auch Kohlensäure bildet. Ein dritter Versuch bestand darin, eine mit Lehm und Borax beschlagene Retorte anzuwenden, indem ich hoffte, dass hier beim Hineinleiten des Chlorgases auf ein darin befindliches Gemenge von Chromoxyd und Kohle, das entstandene Chromchlorid an die obere Wand des Kolbens sublimiren würde. Der Kolben wurde horizontal in einen Windofen gelegt und mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch dessen Oeffnungen Glasrohre hineinreichten, um das Chlorgas einzuleiten und die entstehenden Gase entweichen zu lassen. In dem Ofen konnte jede beliebige Hitze gegeben werden. Nach einem zweitägigen Einleiten von Chlorgas wurde der Kolben zerschlagen, aber es zeigte sich kein Chromchlorid sublimirt, obgleich die ganze Masse von schön violetten Blättchen gemengt mit überschüssiger Kohle durchdrungen war. Das ganze Glas war partiell geschmolzen und in Réaumur'sches Porzellan verwandelt. Da eine Abschlämmung der Kohle vom Chromchlorid nicht gelang, so blieb nichts andres übrig, als eine weite Porzellanröhre zu nehmen, um hierin das entstehende Chromchlorid im Chlorstrome zu sublimiren. Ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle

wurde in dieselbe gegeben, die Röhre dann in einen Windofen gelegt und unter starker Erhitzung, die ich bis zu anfangender Weissglühhitze steigerte, Chlorgas über das darin befindliche Gemenge geleitet. Beim Erkalten erhielt ich schön violettes Chromchlorid frei von Chromoxyd und Kohle; es hatte sich in der Röhre da angesetzt, wo sie aus dem Ofen hinausragte. Diese Darstellungsweise des Chromchlorids vermittelst Sublimation in Chlorgas habe ich mehrmals versucht und erhielt jedesmal ein befriedigendes Resultat. Ein Uebelstand dabei ist immer der, dass das entstandene Chromchlorid das Rohr verstopft, wesshalb man stets die Körke des Apparates lose schliessen muss, um dem Drucke des Gases einen Ausweg zu lassen. Bei Anwendung einer irdenen, inwendig nicht glasirten Röhre geschah es einmal, dass nebenbei auch durch Einwirkung des Chlorgases auf die Thonmasse der Röhre bei Gegenwart von Kohle sich Chlorsilicium und Chloraluminium bildeten, welche sich dem erhaltenen Chlorid beimischten. Das so erhaltene Product schmeckte und roch nach Salzsäure von der Zersetzung der beiden Körper an feuchter Luft und es konnte eine bedeutende Menge von Thonerde daraus durch Hülfe von Wasser ausgezogen werden, während die Kieselsäure dem Product beigemengt blieb. Um vor jeder möglichen Verunreinigung gesichert zu sein, bedarf es also einer guten, fehlerfreien glasirten Porzellanröhre. Vermittelst derselben habe ich mir all' mein Material auf diese Weise bereitet und habe durch Prüfungen das so dargestellte Chromchlorid stets ganz rein gefunden.

Nachdem ich mir so eine hinreichende Menge Material verschafft, suchte ich zunächst auf dem von Schrötter angegebenen Wege Stickstoffchrom darzustellen.

Darstellung des Stickstoffchroms.

Die Bereitungsweise dieses Körpers macht gar keine Schwierigkeiten. Nach der von Schrötter angegebenen Vorschrift erhitzt man trockenes reines Chromchlorid in einer Glasröhre in einem Strom reinen trockenen Ammoniakgases so lange, bis sich kein Salmiak mehr bildet, wobei er hinzufügt, dass man um einer vollständigen Zersetzung sicher zu sein, das Product mehrmals aus der Röhre nehmen, fein zerreiben und aufs Neue wieder mit Ammoniak behandeln müsse und dies so fort so

lange als sich beim Glühen noch Salmiak entwickelte. Diesen Weg zur Darstellung des Stickstoffchroms habe ich immer eingeschlagen und habe auch stets ein gutes Resultat erhalten, obgleich es mir auch geglückt ist, noch auf andere Weise diesen Körper darzustellen. Leitet man so über völlig trockenes Chromchlorid — man kann es leicht durch Erhitzen bis zu 120 Grad vom hygroscopischen Wasser befreien ohne Gefahr zu laufen, dass es sich bei dieser Temperatur schon zersetzt, — das in einer Glasröhre dünn ausgebreitet liegt, unter starkem Erhitzen einen Strom Ammoniakgas, so sieht man bald, dass das violette Chlorid seine schöne Farbe verliert, zuerst dunkelgrün [1]) wird und endlich bei stärkerem Erhitzen sich in eine schwarze Masse von Stickstoffchrom verwandelt. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die Bildung von Salmiak aufhört, wozu jedoch zuletzt eine so bedeutende Hitze nöthig ist, als die Glasröhre ertragen kann. Nach den Resultaten meiner Analysen betrachte ich das Stickstoffchrom als zusammengesetzt nach der Formel $Cr_2 N$ und darnach erklärt sich die Bildung des Körpers leicht nach der Gleichung:

$$Cr_2 Cl_3 + 4 N H_3 = Cr_2 N + 3 (NH_3 . HCl).$$

Die einzige Vorsicht, welche man bei der Darstellung anzuwenden hat, besteht darin, dass man mit dem Erhitzen des

---

[1]) Diesen dunkelgrünen Körper konnte ich leider nie völlig rein d. h. ganz frei von schwarzem Stickstoffchrom erhalten, so dass es mir möglich geworden wäre, darüber nähere Auskunft zu geben. So viel ich nach den Reactionen urtheilen darf, besteht er aus einer Verbindung vom Chromchlorid mit Ammoniak und entsteht bei einer zur Umwandlung des Chromchlorids in Stickstoffchrom noch nicht hinreichend hohen Temperatur. Mit Kalilauge in der Kälte behandelt, bleibt er ganz unverändert; beim Kochen damit zersetzt er sich in flockiges Chromoxydhydrat unter starker Ammoniakentwickelung. Beim Glühen an offener Luft entwickelt er Chlor und Salmiak und hinterlässt unlösliches grünes Chromoxyd. Beim Kochen mit Säuren verändert er sich gar nicht, dagegen löst er sich langsam beim Digeriren mit Zinn und Salzsäure zu einer grünen Lösung von Chromoxyd. Vielleicht ist es dieser Körper, welcher bei der Bereitung des Chromstickstoffs der völligen Zersetzung durch Ammoniak hartnäckig widersteht und also immer darin enthalten ist. Dann erklärt sich auch aus seiner schwierigen Zersetzbarkeit durch Zinn und Salzsäure, wesshalb zur Darstellung eines völlig chlorfreien Präparats die Digestion mit Zinn und Salzsäure so lange fortgesetzt werden muss.

Chromchlorids nicht eher beginnt, bis durch das Ammoniak auch die letzte Spur atmosphärischer Luft aus dem ganzen Apparate vertrieben ist, indem sonst sowohl das Chromchlorid als der Chromstickstoff bekanntlich theilweise in Chromoxyd verwandelt werden. Nach Beendigung des Versuchs liess ich jedesmal im Ammoniakstrom erkalten.

Das so entstandene Stickstoffchrom besitzt eine schwarze, an den Glaswänden dunkelbraune Farbe. Es ist aber noch keinesweges rein, sondern enthält noch unzersetztes Chromchlorid beigemengt, von dem es, wie schon bemerkt, nach Schrötter's Angabe dadurch befreit werden kann, wenn man es fein zerreibt, und nochmals im Ammoniakstrom erhitzt. Dieses habe ich auch öfters wiederholt, bei einer Portion sogar fünfmal, ohne indess auf diese Weise das Stickstoffchrom völlig frei von unzersetztem Chromchlorid zu erhalten; sobald Proben davon an offener Luft erhitzt wurden, trat immer noch deutlich der Geruch nach Chlor auf. Da mir ein solches Product, wenigstens für die Analyse ungeeignet erschien, so versuchte ich auf andre Weise das beigemengte Chlorid vom Stickstoffchrom zu trennen und hatte dazu einen Fingerzeig in dem Umstande, dass violettes Chromchlorid, wie Peligot zuerst beobachtet hat, mit einer nur geringen Menge von Chromchlorür in wässriger Lösung in die lösliche Modification übergeführt wird und sich dann mit Leichtigkeit zu einer grünen Flüssigkeit löst. Ein Versuch, den ich behufs der Zersetzung des Chromstickstoffs auch mit diesem in der Art anstellte, dass ich eine Probe davon mit Wasserstoff im status nascens in Berührung brachte, ergab das Resultat, dass dieser dadurch nicht oder nur äusserst wenig zersetzt werde, und somit hatte ich im Zink und der Salzsäure ein Mittel, beide Körper zu trennen und das Chromchlorid zu lösen. Alles Stickstoffchrom habe ich mir auf diese Weise durch Digestion mit concentrirter Salzsäure und metallischem Zinn (weil dies als Stanniol leichter rein zu erhalten ist als Zink) von Chlorid befreit. Die grüne Flüssigkeit wurde nach völliger Auflösung des Zinns abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und darauf das Filter mit dem ungelösten Stickstoffchrom bei 100 bis höchstens 120 Grad vollständig getrocknet. Hierbei ergab sich, dass das Präparat frei von Chlor war, wenn die Digestion mit Zinn und

Salzsäure lange genug fortgesetzt worden war. Ebenso wenig konnte ich bei allen Analysen mit Ausnahme von einer einen Chlorgehalt finden, der auf das Resultat der Analyse von Einfluss hätte sein können und kann somit ganz sicher sein, dass in dieser Beziehung das angewandte Material rein war. Noch weniger konnte ich bei den Prüfungen einen Wasserstoffgehalt darin erkennen, wenn die Austrocknung gehörig geleitet worden war, da dieser sich doch beim Verbrennen in Sauerstoffgas als Wasserdampf hätte zeigen müssen. Ebenso wenig konnte wohl Ammoniak dem Producte beigemengt sein, da dies durch die Digestion mit Salzsäure längst entfernt worden wäre. Da also alle Versuche zur Nachweisung anderer Körper negative Resultate ergaben, so konnte die auf diese Weise dargestellte Substanz nichts andres als reines Stickstoffchrom sein.

Dieser Weg zur Darstellung des Chromstickstoffs ist indessen nicht der einzige, obwohl er immer am leichtesten und sichersten zum Ziele führt. Schon Liebig [1]) hat bei seiner Beobachtung des Stickstoffchroms dasselbe aus dem Chromacichlorid erhalten, indessen wohl gemengt mit Chromoxyd. Diese Methode habe ich nie versucht, da ich doch kein reines Präparat erhalten hätte. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chromacichlorid besteht hierbei wahrscheinlich darin, dass das Ammoniak das darin enthaltene Chromsuperchlorid unter Bildung von Stickgas und Salzsäure in Chromstickstoff verwandelt nach der Gleichung:

$$2\ Cr\ Cl_3 + 2\ NH_3 = Cr_2\ N + 6\ HCl + N$$

während die darin enthaltene Chromsäure unter Bildung von Wasser und Stickgas zu Chromoxyd desoxydirt wird:

$2\ Cr\ O_3 + N\ H_3$ können geben $Cr_2\ O_3 + 3\ HO + N$.

Hiernach erklärt es sich auch, warum durch Hinüberleiten von Ammoniak über Chromsäure kein Stickstoffchrom, sondern nur Chromoxyd entsteht. Das Auftreten von Wasser scheint überall der Bildung von Stickstoffchrom hinderlich zu sein.

Man kann auch Stickstoffchrom erhalten, wenn man ein Gemenge von Chromchlorid und Salmiak in einer Röhre in einem indifferenten Gasstrom z. B. Wasserstoffgas erhitzt, wenn man Sorge trägt, dass man nicht eher erhitzt, bis alle Luft aus

---

[1]) Poggendorffs Annalen Band 21, Seite 359.

dem Apparate vertrieben ist. Die vollständige Zersetzung, welche sich leicht aus der Gleichung ergiebt:

$$Cr_2 Cl_3 + N H_4 Cl = 4 HCl + Cr_2 N$$

ist indess hier noch weniger leicht zu bewirken, wie bei der Darstellung aus Chromchlorid und Ammoniak und ich habe diesen Weg daher nie zur Bereitung meines Materials eingeschlagen. Erhitzt man dabei bis zum Rothglühen, so geht die umgekehrte Zersetzung vor sich d. h. aus Salzsäure und Stickstoffchrom bilden sich Ammoniak und Chromchlorid, wovon später noch mehr die Rede sein soll. Bei dieser Darstellungsmethode tritt die schon oben beschriebene grüne Verbindung besonders in grosser Menge auf und sie wirkt am meisten der völligen Zersetzung hindernd entgegen.

Ein Versuch, Stickstoffchrom zu erhalten durch Zusammenschmelzen von neutralem chromsaurem Kali mit Salmiak unter einer Decke von Chlornatrium im Platintiegel lieferte kein Resultat. Die Masse hatte sich ganz in grünes Chromoxyd verwandelt.

Nachdem ich mir so eine hinlängliche Menge von Material verschafft, schien es mir vor allen Dingen wichtig, die Zusammensetzung meines Körpers zu erforschen, um zu sehen, welcher Formel er sich anpasse, und dies um so mehr, als die von Schrötter angegebene Zusammensetzung einige Unwahrscheinlichkeit besitzt. Ich habe zu dem Ende 4 Analysen desselben angestellt und zwar auf drei von einander unabhängigen Wegen. Hierbei habe ich besondre Aufmerksamkeit auf die Bereitung und Reinigung des zu den Analysen dienenden Materials angewandt, aber dennoch einmal noch einen Gehalt an Chlor darin nachweisen können. Das durch Glühen im Ammoniakstrom erhaltene Stickstoffchrom wurde fein gerieben, dann 3 Stunden lang mit Zinn und conc. Salzsäure gekocht, wobei die grüne Farbe einer Chromoxydlösung entstand. Das zurückbleibende schwarze Stickstoffchrom wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und vollständig bei 100—120 Grad getrocknet; es hatte nach dem Trocknen eine glänzend schwarze Farbe angenommen. Zu den Analysen wurde Substanz von verschiedener Bereitung verwandt.

Resultate der Analyse.

Erste Analyse.

0,700 Gramm Substanz, vollständig bei 120 Grad getrock-

net, in einer Kugelröhre in Sauerstoffgas behutsam geglüht und in Chromoxyd verwandelt, gaben 0,7965 Chromoxyd, entsprechend 0,5495 Chrom. Da also 0,700 Gramm Substanz, 0,5495 Chrom enthalten, so bleiben für Stickstoff noch 0,1505 Gramm, d. h. 100 Gewichtstheile Stickstoffchrom enthalten:

78,5 Proc. Chrom.
21,5 Proc. Stickstoff.

Zweite Analyse.

0,7862 Gramm Stickstoffchrom wurden mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges von Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, bis die Masse ruhig floss und rein gelb geworden war. Die Schmelze löste sich in Wasser vollständig auf. Sie wurde mit Salpetersäure annähernd neutralisirt, doch so, dass sie noch schwach alkalisch blieb und dann die darin enthaltene Chromsäure durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgefällt. Hierbei konnte es trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht verhindert werden, dass ein Theil der Chromsäure zu Chromoxyd desoxydirt wurde und als solches mit grüner Farbe in Lösung blieb [1]); dies wurde nachträglich durch Ammoniak aus der Lösung gefällt und als Chromoxyd gesammelt, geglüht und in Rechnung gebracht. Nach dem Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls und des hinzugefügten Chromoxyds betrug das Gesammtgewicht desselben 0,909 Gramm, entsprechend 0,6290 Chrom. Für Stickstoff blieb also 0,1572 Gramm. Hiernach berechnet sich der Procentgehalt:

Chrom 80,01 Procent.
Stickstoff 19,99 Procent.

---

[1]) Da durch Schmelzen des Chromstickstoffs mit Salpeter neben chromsaurem Kali auch salpetrigsaures Kali entstanden war, so wurde dies durch Hinzugeben einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ebenfalls zersetzt, so dass ein salpetrigsaures Quecksilberoxydul resultiren sollte, was jedoch nicht zu existiren scheint. Es erfolgte Aufbrausen unter Freiwerden von Stickgas, was nur von freigewordener salpetriger Säure herrühren kann. Beim nachherigen Absetzen des Niederschlags war die überstehende Flüssigkeit deutlich braun gefärbt von chromsaurem Chromoxyd. Es hat mir nie gelingen wollen, eine Lösung von chromsaurem Salz, welche gleichzeitig salpetrigsaures Salz enthielt, durch Zusatz von Hg_2O, NO_5 vollständig in chromsaures Quecksilberoxydul zu verwandeln, ohne dass nicht ein Theil der Chromsäure reducirt worden wäre.

Dritte Analyse.

0,683 Gramm Stickstoffchrom wurden mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, dann in Wasser gelost, wobei kein Rückstand blieb und die Chromsäure mit Alkohol und Salzsaure zu Chromoxyd desoxydirt. Aus der Lösung wurde durch Ammoniak das Chromoxyd nach allen Regeln gefallt, darauf zum Sieden erhitzt. Nach dem Glühen betrug die Menge Chromoxyd 0,799 Gramm, entsprechend 0,551 Gramm Chrom. Hiernach sind also in 100 Theilen Chromstickstoff enthalten:

Chrom 80,65 Proc.
Stickstoff 19,35 Proc.

Vierte Analyse.

0,736 Gramm Stickstoffchrom gaben in Sauerstoffgas geglüht 0,841 Gramm Chromoxyd, entsprechend 0,580 Gramm metallischem Chrom. Für Stickstoff bleiben somit noch 0,156 Gramm. Hiernach sind also in 100 enthalten:

Chrom 78,8 Proc.
Stickstoff 21,2 Proc.

Ueber die Analysen mag noch Folgendes gesagt sein:

Die grösste Genauigkeit besitzen nach der Methode der Bestimmung die Analysen 1 und 4. Die hierzu angewandten Mengen Stickstoffchrom enthielten keine Spur Chlor mehr, wie ich mich beim Glühen im Sauerstoffstrome überzeugen konnte, dagegen eine geringe Menge Wasserstoff, welcher bei der Verbrennung als ein Hauch von Wasserdampf auftrat und welchen auch Schrötter stets gefunden hat. Die Menge desselben war indess so gering, dass ich überzeugt bin, sie werde auf die Resultate der Analyse keinen erheblichen Einfluss haben. Andre Bestandtheile waren nicht darin enthalten.

Die dritte Analyse leidet dadurch an Ungenauigkeit, weil das geglühte Chromoxyd noch eine Spur Kali aus der Lösung stammend, hartnäckig festgehalten hatte, wovon es bekanntlich sehr schwierig frei zu erhalten ist. Nach dem Glühen konnte daraus eine schwach gelbe Lösung von chromsaurem Kali ausgezogen werden.

Das Material der zweiten Analyse enthielt, wie ich mich nachtraglich durch einen besondern Versuch überzeugte noch 0,4 Proc. Chlor von der Bereitung her. Nehmen wir an, dass dies in der Substanz noch als Chromchlorid (wahrscheinlicher

noch wohl als weisses Chromchlorür (Cr Cl) enthalten gewesen ist und bringen es demgemäss in Abzug, so ergiebt sich auch hierfür:

Chrom 79,6 Proc.

Stickstoff 20,4 Proc.

Fassen wir die Resultate zusammen und halten alle Analysen mit Ausnahme der dritten, welche als die ungenaueste betrachtet werden kann, für gleich genau, so ergiebt sich als Durchschnittszahl für den Procentgehalt an den Bestandtheilen:

Chrom 79,1 Proc.

Stickstoff 20,9 Proc.

was ziemlich nahe mit der Formel $Cr_2 N$ übereinkommt, nach welcher in 100 Theilen Stickstoffchrom enthalten sein müssen:

79,2 Proc. Chrom.

20,8 Proc. Stickstoff.

Was nun die von Schrötter [1]) für das Stickstoffchrom angegebene Formel $Cr_2 N_5$ betrifft, so glaube ich nach meinen Beobachtungen bei der Darstellung und Untersuchung desselben darauf schliessen zu dürfen, dass Schrötter noch ein chlorhaltiges Product unter Händen gehabt hat. Da es mir, wie schon bemerkt, nicht gelingen konnte, einen Chromstickstoff durch fünfmaliges Glühen in Ammoniakgas frei von Chlor zu erhalten, so muss ich es überhaupt bezweifeln, ob er je auf diesem Wege ganz rein dargestellt werden wird. Eben dieser Umstand machte mich an der Richtigkeit der Zusammensetzung des Chromstickstoffs, wie sie Schrötter gefunden hat, zweifeln und veranlasste mich um so mehr, einen Weg ausfindig zu machen, auf welchem das Chlor daraus entfernt werden könnte. Nach meinen angestellten Analysen glaube ich, dass jetzt über die Zusammensetzung des Stickstoffchroms kein Zweifel mehr herrschen kann. Nur etwa der Umstand könnte als Einwand dienen, dass der Stickstoffgehalt nicht direct bestimmt worden ist. Was dies betrifft, so muss ich dabei bemerken, dass mir kein Weg bekannt ist, nach welchem dies mit diesem Körper mit der erforderlichen Genauigkeit geschehen könnte. Es ist nämlich die ungemein schwierige Zersetzbarkeit durch stickstofffreie Reagentien, welche einem derartigen Versuche im Wege steht und es verhindert, dass man hier nach den gewöhnlichen Regeln ver-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Band 37, Seite 150.

fahren kann. Weiter unten werde ich dies bei den Zersetzungen des Chromstickstoffs noch näher zu zeigen suchen.

Abgesehen von einer einfachern Formel, welche sich aus meinen Analysen ableitet, hat dieselbe noch a priori eine Wahrscheinlichkeit desshalb für sich, weil die Bildungsweise desselben aus Chromchlorid und Ammoniak dann eine vollständige Wechselzersetzung der Bestandtheile wird. Gerade diese Processe der wechselseitigen Zersetzung sind es, welche in der Chemie so häufig auftreten, dass man vermittelst derselben ja Körper von höchst geringen Verwandtschaften mit einander verbinden kann. Ohne eine Formel für das Stickstoffchrom zu haben, würde man von vornherein die Bildungsgleichung:

$$Cr_2\,Cl_3 + NH_3 = 3\,HCl + Cr_2\,N$$

für möglich, ja wahrscheinlich halten. So viel mir bekannt, entstehn die bie jetzt gut untersuchten Verbindungen des Stickstoffs mit den Metallen und Metalloiden soweit sie isolirt dargestellt sind, immer nur durch eine genaue wechselseitige Zersetzung der Bestandtheile. So findet bei der Bildung des von Wöhler genau untersuchten Stickstoffbors eine wechselseitige Zersetzung zwischen der Borsäure und Ammoniak Statt:

$$BO_3 + N\,H_3 = 3\,HO + B\,N.$$

Dasselbe wiederholt sich beim Stickstoffkupfer, Stickstoffquecksilber und noch mehreren anderen und wenn man Analogien auch hier beim Stickstoffchrom gelten lassen will, so ist die einer Wechselzersetzung entsprechende Formel $Cr_2\,N$ also hierdurch allein schon wahrscheinlich. Kommt hier noch die Bestätigung durch die Analyse hinzu, so wird es wohl gerechtfertigt erscheinen, obige Formel auch für richtig zu nehmen, wenngleich durch eine Analyse die directe Bestimmung des Stickstoffs nicht ausgeführt ist.

Nachdem so die Zusammensetzung des Chromstickstoffs ermittelt war, blieb mir noch übrig, das qualitative Verhalten desselben gegen einwirkende Reagentien genau zu studiren, um so mehr, als hierüber noch gar nichts bekannt ist. Die Angaben von Schrötter beschränken sich auf einige Eigenschaften desselben, welche gerade bei der Analyse in Betracht kommen.

Eigenschaften des Stickstoffchroms.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Stickstoffchrom ist immer ganz schwarz, nur die an den Glasröhren, in

denen es dargestellt wurde, anhängenden Theile erscheinen in dieser feinen Vertheilung dunkelbraun. Es ist ganz amorph, schwer, pulverig, beschmutzt die Finger bei der Berührung und lässt sich leicht zerreiben, kurz es hat das Ansehen wie die durch Reduction ihrer Oxyde durch Wasserstoffgas erhaltenen pulverförmigen Metalle. Es hat die auffallende Eigenschaft, das Ammoniakgas, wenn es darüber geleitet wird, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur — bei anfangender Rothglühhitze — in seine Bestandtheile zu zerlegen, eine Eigenschaft, die es also mit den Wolframamidverbindungen theilt. Diese noch unerklärte Zersetzung des Ammoniaks tritt hier so stark hervor, dass bei der Bereitung des Stickstoffchroms aus Chromchlorid und Ammoniak gegen Beendigung des Processes ein Moment eintritt, wo nicht mehr der Geruch des Ammoniaks am Ende der Röhre wahrgenommen werden kann, sondern statt dessen Stickgas und Wasserstoffgas auftreten. Die Zersetzung kann dann stets als beendigt angesehen werden.

Ein besonders merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickstoffchrom gegen andere Körper darin, dass es von den meisten derselben durchaus nicht verändert wird, oft selbst nicht von solchen, von denen man wenigstens eine energische Einwirkung auf das darin enthaltene Chrom erwarten sollte. Es gleicht hierin dem Stickstoffbor in Bezug auf das Verhalten gegen Alkalien und Säuren, ist aber verhältnissmässig auch durch Reagentien, welche doch einwirken, noch schwieriger zersetzbar. Im Folgenden will ich das Verhalten desselben gegen die gewöhnlicheren Reagentien etwas genauer beschreiben.

Zersetzungen des Stickstoffchroms.

Stickstoffchrom an offener Luft bis zur Rothglühhitze erhitzt, geht, wie auch schon Schrötter beobachtet hat, unter Feuererscheinung und Verlust von Stickgas in grünes unlösliches Chromoxyd über. Enthält die Substanz noch Chlor, so entweicht dies auch gasförmig und es kann auf diese Weise stets eine Prüfung auf Chlor ausgeführt werden. Noch intensiver mit schön rothem Lichte geht diese Oxydation vor sich, wenn man das Glühen in einem Strome von Sauerstoffgas vornimmt. Die Bildung von rothen Dämpfen, wie Schrötter angiebt, konnte ich indess nicht beobachten; vielleicht hat er das

Chlor gemeint, welches er noch in seinem Präparat gehabt haben wird und das hierbei auch frei wird. Diese Zersetzung habe ich, wie auch Schrötter, mit Vortheil zur Analyse des Körpers angewandt.

Mit Kalihydrat geschmolzen blieb Stickstoffchrom bei vier Versuchen, selbst bei einem zweistündigen Schmelzen unverändert; nur eine Spur davon hatte sich in gelbes chromsaures Kali verwandelt. Diese noch bei keinem Stickstoffmetall gefundene Unzersetzbarkeit ist hier um so merkwürdiger, als das Chrom doch vorzugsweise leicht mit Kali chromsaure Salze bildet. Ebenso wenig trat auch Ammoniak dabei auf. Vielleicht liegt die Temperatur zu hoch, bei welcher eine Einwirkung des Kalis auf Stickstoffchrom stattfindet, da es doch immerhin höchst wahrscheinlich ist, dass eine Zersetzung herbeigeführt werden kann. Ein anderer Versuch, Stickstoffchrom mit Wasser und Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 190° ausgesetzt, ergab ebenfalls, dass auch hierdurch Stickstoffchrom durch wässriges Kali nicht zersetzt wird.

Verdünnte Säuren und Alkalien sind, wie bereits angeführt, sowohl in der Kälte als beim Kochen ganz ohne Wirkung darauf. Ebenso wenig wird es von conc. Salpetersäure und conc. Salzsäure in der Kälte oder Wärme verändert; conc. Schwefelsäure löst es langsam in der Kälte ohne Gasentwickelung zu einer röthlichen Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Ammoniak auf, doch ist diese Zersetzung schwierig vollständig zu bewerkstelligen. Königswasser wirkt allein lösend darauf, wenn es anhaltend damit gekocht wird, aber auch hier gelingt es schwierig, allen Chromstickstoff zu zersetzen.

Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien wirken auch schon in der Kälte ein. Unter fortwährender Entwickelung von Stickgas erfolgt eine gänzliche Lösung und Bildung von chromsaurem Alkali.

Mit oxydirend wirkenden Metalloxyden innig gemischt und geglüht, verbrennt Stickstoffchrom mit rothem Lichte zu Chromoxyd unter Freiwerden von Stickgas, ohne dass hierbei salpetrige Dämpfe wahrgenommen werden konnten. Der Versuch gelingt nur bei Anwendung von nicht flüchtigen Metalloxyden z. B. Mennige oder Kupferoxyd, dagegen bleibt Quecksilberoxyd

ohne Wirkung darauf, weil seine Zersetzung bei einer Temperatur erfolgt, welche zur Verbrennung des Stickstoffchroms noch nicht hoch genug ist.

Die interessante Zersetzung, welche das Stickstoffbor nach Wöhlers Untersuchungen beim Schmelzen mit trocknem kohlensaurem Natron erleidet, wobei es bekanntlich gerade auf in borsaures und cyansaures Natron sich verwandelt, veranlasste mich, dies auch hier beim Stickstoffchrom zu versuchen. Zu dem Ende wurde ein Theil davon mit überschüssigem (wenigstens dem dreifachen Gewicht) kohlensaurem Natron drei Stunden lang im bedeckten Tiegel über der Spirituslampe im Fluss erhalten, wobei die Masse grösstentheils unverändert schwarz blieb. Nur ein kleiner Theil hatte sich in neutrales chromsaures Natron verwandelt und konnte als eine gelbe Lösung beim Behandeln mit Wasser erhalten werden. Das ungelöst gebliebene Stickstoffchrom wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach sauer gemacht, wodurch die in der Masse entstandene Cyansäure, falls sie darin enthalten war, jedenfalls in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden musste, welches letztere dann durch die Salzsäure gebunden blieb. Es zeigte sich aber, dass kein Ammoniak in der Lösung enthalten war, da beim Uebersättigen mit Kali dasselbe nicht entdeckt werden konnte, dass somit auch kein cyansaures Salz darin enthalten gewesen war. Stickstoffchrom wird also durch schmelzendes kohlensaures Natron nicht verändert und die geringe Menge von chromsaurem Natron, welche dabei entstanden war und sich nur durch Oxydation des Stickstoffchroms gebildet haben konnte, kann vielleicht mit allem Recht dem Einfluss der atmosphärischen Luft während eines so langen Schmelzens zugeschrieben werden, um so mehr, als einerseits Chromstickstoff an der Luft leicht verbrennt und andrerseits Chromoxyd bekanntlich mit schmelzendem kohlensaurem Natron sich leicht in chromsaures Salz verwandelt, wenn die Luft Zutritt hat. Das bei diesem Versuche unzersetzte Stickstoffchrom zeigte noch alle seine Eigenschaften, löste sich nicht in Säuren, verbrannte dagegen beim Erhitzen an der Luft zu Chromoxyd.

Schmelzender Salpeter wirkt auf Stickstoffchrom sehr energisch ein; es erfolgt eine Verpuffung unter so heftigem Entweichen von Stickgas, dass der Deckel vom Tiegel geschleudert

wird. Dabei bilden sich aber keine rothen Dämpfe. Zuerst entsteht nur Chromoxyd, wie man sehen kann, wenn man nach dem Verpuffen sogleich den Deckel aufhebt und bei starkerem Schmelzen verwandelt sich dies mit dem überschüssigen Salpeter vollständig in eine ruhig fliessende Masse von neutralem chromsaurem Kali. Da ich diese leichte Zersetzung gerade für die Analyse des Stickstoffchroms geeignet hielt, so wurde zur Verminderung der Einwirkung zuerst ein Gemenge von Stickstoffchrom und kohlensaurem Natron in Fluss gebracht und hierin der Salpeter nach und nach eingetragen, bis die Masse beim Erkalten rein gelb erschien.

Chlorsaures Kali verhält sich gegen Chromstickstoff beim Schmelzen analog wie Salpeter. Die Oxydation ist noch heftiger. Die Masse wird beim Erkalten dunkelroth und beim Auflösen in Wasser resultirt eine Chromsäurelösung, die beim Stehen eine braune Lösung von chromsaurem Chromoxyd bildet. Nach längerer Zeit setzt sich hieraus ein brauner Niederschlag ab, während Chlorkalium und etwas neutrales gelbes chromsaures Kali in Lösung bleibt.

Chromstickstoff mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis 220° erhitzt bleibt ganz unverändert, so dass das Wasser ungefärbt bleibt. Ebenso wenig tritt eine Zersetzung ein, wenn in einem Kohlensäuregasstrom Wasserdämpfe darüber geleitet werden bei einer so hohen Temperatur, wie sie eine böhmische Glasröhre nur ertragen kann. Er bleibt ganz schwarz und es konnte auch nicht Ammoniak unter den entweichenden Gasen nachgewiesen werden. Uebrigens ist es doch höchst wahrscheinlich, dass auch das Stickstoffchrom von Wasserdämpfen zersetzt wird, sobald nur die Temperatur hoch genug gesteigert wird, da es sonst unter allen Stickstoffmetallen die einzige Ausnahme bilden würde. Auch hier wird es nur die ungemein schwierige Zersetzbarkeit sein, welche verhindert, dass diese Zersetzung bei niedriger Temperatur Statt findet. Leider gestattete es mein Material nicht, die Reaction noch einmal in einer Porzellanröhre bei stärkerer Hitze vorzunehmen.

Ebenso wenig wirkt trockenes Wasserstoffgas auf das Stickstoffchrom in der Glühhitze ein, da sonst unzweifelhaft Ammoniak entstanden wäre unter Zurücklassung von metallischem Chrom. Weder das eine noch das andre fand Statt, das zu-

rückgebliebene Pulver löste sich nicht in Salzsäure, verglimmte dagegen an der Luft, war also noch Chromstickstoff.

Auch Flusssäure zeigt weder in der Kälte noch beim Kochen die geringste Einwirkung auf Chromstickstoff.

Die interessanteste Zersetzung zeigt das Stickstoffchrom beim Glühen in einem Strome reinen trockenen Chlorgases. In der Kälte erfolgt keine Einwirkung, aber beim anfangenden Erhitzen erfolgen kleine Explosionen in der Röhre, wohl herrührend von einer Bildung und Wiederzersetzung von Chlorstickstoff. Dabei verflüchtigen sich besonders anfangs, übelriechende Dämpfe eines braunschwarzen Sublimates, welches sich grösstentheils in den kältern Theilen der Röhre ansetzt. Der grösste Theil der Masse geht aber in schön sublimirtes violettes Chromchlorid über unter Freiwerden von Stickgas und zwar geschieht dies vollständig, wenn die Temperatur gesteigert wird. Dieses braunschwarze, besonders anfangs beim gelinden Erwärmen auftretende Sublimat ist leicht flüchtig, löst sich in Wasser unter Zersetzung und Bildung ven Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure, verhält sich also genau, wie das von Rose untersuchte Chromacichlorid $Cr\,Cl_3 + 2\,Cr\,O_3$ und unterscheidet sich von diesem nur eben dadurch, dass es nicht flüssig ist. Die geringen Mengen, welche sich davon bildeten, verhinderten mich, es genauer zu studiren. Einen zweiten Versuch, den ich mit einem ganz reinen, chromoxydfreien Stickstoffchrom auf dieselbe Weise anstellte, gab ebenfalls grösstentheils violettes Chromchlorid und ebenso geringe Mengen des schwarzen Sublimates. Ich weiss nicht, ob man mit Grund die Bildung dieses schwarzen Körpers dem Einfluss der noch im Apparate enthaltenen atmosphärischen Luft zuschreiben kann. Ich hatte beim zweiten Versuch das Chlorgas schon wenigstens eine halbe Stunde sich entwickeln lassen, ehe ich die Einwirkung durch Erhitzen vor sich gehen liess. Die Hauptzersetzung bleibt aber immer die Bildung von violettem Chromchlorid und sie lässt sich demnach durch die Gleichung veranschaulichen:

$$Cr_2\,N + 6\,Cl = Cr_2\,Cl_3 + N\,Cl_3.$$

Trockenes Salzsäuregas wirkt auf Stickstoffchrom erst bei der Rothglühhitze ein und auch dann ist eine Zersetzung noch schwierig. Es bilden sich Salmiak und violettes Chromchlorid, welche theilweise zusammen sublimiren, grösstentheils aber

nach ihrer verschiedenen Flüchtigkeit sich getrennt in den kältern Theilen der Röhre ablagern. Die Zersetzung lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$Cr_2 N + 4 H Cl = NH_3 . HCl + Cr_2 Cl_3.$$

Ich bin der Meinung, dass diese Zersetzung einen directen Beweis abgiebt für die Richtigkeit meiner durch die Analyse gefundenen Formel. Dass der Stickstoff im Chromstickstoff beim Glühen nur in Form von Ammoniak entweiche, war sehr zu erwarten und demnach war ebenso wahrscheinlich, dass dann die übrigen Bestandtheile Chlor und Chrom sich in demselben Verhältniss vereinigen würden, wie sie bei der Bildung von Ammoniak ausgeschieden wurden. Dies war beim Versuche vollständig der Fall, es wurde kein Wasserstoffgas frei und überhaupt kein Gas, was leicht hätte bemerkt werden können, da ich während der ganzen Operation die Gase in kaltes Wasser leitete. Von Anfang bis zu Ende wurden die Gase vollständig absorbirt und dies beweist zur Genüge, dass die Statt findende Zersetzung eine vollständige Wechselzersetzung ist. Diese kann nur dann Statt finden, wenn die Formel des Stickstoffchroms zu $Cr_2 N$ angenommen wird.

Die merkwürdige Zersetzung, welche nach Wöhlers Untersuchungen die Wolframamidverbindungen zeigen beim Glühen im bedeckten Tiegel zwischen ausgeglühten Kohlen, wobei sie bekanntlich allen Stickstoff- und Wasserstoffgehalt verlieren und reines Metall zurücklassen, veranlasste mich auch beim Stickstoffchrom zu untersuchen, ob man auf dieselbe Weise aus demselben metallisches Chrom erhalten könnte. Die grössere Unzersetzbarkeit desselben liess mich aber gleich vermuthen, dass dazu eine grössere Hitze nothwendig sei als bei den Wolframamidverbindungen. Demnach wurde ein kleiner Porzellantiegel ganz mit Stickstoffchrom angefüllt, dies darin festgedrückt und der Tiegel mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt, welcher zur sichereren Abhaltung von Ofengasen noch mit etwas gepulvertem Borax bestreut wurde. Der Tiegel wurde in einen grössern ganz zwischen frisch ausgeglühte Holzkohlen gestellt, diese fest darauf gedrückt, so dass der Deckel des grösseren Tiegels auf dem Kohlenpulver im Tiegel ruhte. Endlich wurde dieser Tiegel noch gut verkittet und dann in einem gut ziehenden Windofen einer dreiviertelstündigen Temperatur von

Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Beim Erkalten war der kleine Tiegel unversehrt und enthielt als oberste Schicht eine kleine Menge von grünem Chromoxyd, darunter eine grauschwarze, zusammengebackene Masse, welche sich als metallisches Chrom erwies. Sie löste sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung mit der bekannten Farbe des salzsauren Chromoxyds fast vollständig auf und hinterliess ein dunkelschwarzes Pulver in so geringer Menge, dass ich es nicht untersuchen konnte. Wahrscheinlich bestand dies aus noch unzersetztem Stickstoffchrom. Dabei war auch eine kleine Spur grünes Chromoxyd enthalten, was gar nicht auffallen kann, da das angewandte Material aus allen Resten Stickstoffchrom bestand, welche theilweise schon zu andern Zwecken gedient hatten und die dadurch schon leicht etwas Chromoxyd enthalten konnten. Wir sehen demnach auch hier, dass das Stickstoffchrom mit den Wolframamidverbindungen die Eigenschaft gemein hat, beim Erhitzen seinen Stickstoffgehalt zu verlieren und Metall zurückzulassen.

Es schien mir interessant, zu erforschen, ob in dem beim letzten Versuche erhaltenen metallischen Chrom auch noch mit Sicherheit Stickstoffchrom nachgewiesen werden könne. Hierzu war jedenfalls die Zersetzung des metallischen Pulvers in Salzsäuregas bei Glühhitze das beste Mittel, da dann das darin enthaltene Stickstoffchrom in Chromchlorid verwandelt werden musste, während ich andrerseits auch dadurch noch die Frage lösen konnte, ob metallisches Chrom durch trockenes Salzsäuregas sich in Chromchlorür verwandle unter Entweichen von Wasserstoffgas. Bei dem Versuche trat allerdings Chromchlorid auf, während Salmiak sich bildete, und eine bedeutende Menge Wasserstoffgas frei wurde. Setzen wir nun die Bildung von Chromchlorid ganz auf Rechnung von noch vorhandenem Stickstoffchrom, so musste ich also jetzt noch das Vorhandensein von Chromchlorür nachweisen. Zu dem Ende wurde die zurückgebliebene schwarze und von Chromchlorid violett gefärbte Masse in ein Glas mit frisch ausgekochtem Wasser geworfen, dessen Luft durch längeres Kochen gänzlich ausgetrieben war, dann das Glas schnell luftdicht verkorkt. Die Masse löste sich bis auf eine geringe Menge unter starker Wärmeentwickelung zu einer grünblauen Flüssigkeit, welche aus Kupferoxydsalzen

Kupferoxydul und Kupferchlorür, aus Aetzsublimatlösung Calomel fällte und mit Ammoniak einen grünblauen Niederschlag gab, welcher sich äusserst leicht unter Wasserstoffentwickelung höher oxydirte und dann im überschüssigen Ammoniak sich löste. Diese Reactionen beweisen somit hinlänglich das Vorhandensein von Chromchlorür und hiermit zugleich also, dass metallisches Chrom sich in einem Strome Salzsäuregas in Chromchlorür verwandelt. Die geringe Menge des schwarzen in Wasser nicht löslichen Pulvers bestand aus noch nicht zersetztem Stickstoffchrom, auf welches das salzsaure Gas noch nicht eingewirkt hatte; es konnte mit Leichtigkeit als solches erkannt werden, da es sich in Säuren nicht löste, dagegen langsam in Königswasser und an der Luft erhitzt zu Chromoxyd verglimmte.

Zum Schluss will ich die Resultate meiner Untersuchung zusammenstellen:

1. Reines Chromchlorid ist nur zu erhalten bei Anwendung einer fehlerfreien Porzellanröhre, in welcher eine so grosse Hitze gegeben werden kann, dass das entstandene Chromchlorid sublimirt.

2. Das nach Schrötters Vorschrift bereitete Stickstoffchrom enthält stets noch Chlor und kann davon auf nassem Wege befreit werden.

3. Die Formel des Stickstoffchroms ist nicht $Cr_2 N_5$, sondern $Cr_2 N$ und die Bildung und Zersetzung desselben geschieht nach den Gesetzen der Wechselzersetzung.

4. Die Zersetzungen des Stickstoffchroms sind denen der Wolframamidverbindungen analog.

5. Metallisches Chrom verwandelt sich beim Glühen in Salzsäuregas in Chromchlorür Cr Cl unter Freiwerden von Wasserstoff.